

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-142835

(43)Date of publication of application : 29.05.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/087

(21)Application number : 08-304661

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 15.11.1996

(72)Inventor : NAGAI HIROKI  
MACHIDA JUNJI

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a toner having a sufficiently small particle diameter to form a high definition image, uniform in particle diameter and excellent in cleanability and electrostatic chargeability by incorporating a slightly water-soluble inorg. salt as a dispersion stabilizer into an aq. medium added to a colored resin soln. when the soln. is subjected to phase inversion emulsification.

SOLUTION: An aq. medium contg. a slightly water-soluble inorg. salt as a dispersion stabilizer is added to a colored resin soln. prepd. by dissolving and/or dispersing at least a bonding resin and a colorant in an org. solvent, phase inversion is caused and the org. solvent is removed from the resultant oil-in-water emulsion. Since the slightly water-soluble inorg. salt is used as a dispersion stabilizer, the shape of fine resin particles obtd. by phase inversion emulsification can be made amorphous and the objective electrophotographic toner excellent in cleanability and electrostatic chargeability is easily obtd.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY



4 1 9 9 8 0 3 1 0 0 9 8 1 4 2 8 3 5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-142835

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月29日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08  
9/087

G 0 3 G 9/08

3 6 8

3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-304661

(22) 出願日 平成8年(1996)11月15日

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 永井 裕樹

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 町田 純二

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【課題】 転相乳化法により製造され、高精細画像を達成するに十分な小粒径で、かつ粒径の揃ったトナーでありながら、クリーニング性および帯電性に優れたトナーを提供すること。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂および着色剤を有機溶剤に溶解および／または分散した着色樹脂溶液に、分散安定剤を含む水性媒体を添加して転相を生ぜしめ、O/W型エマルジョンを形成させた後、このエマルジョンから有機溶剤を除去することによって得られる電子写真用トナーにおいて、分散安定剤が水に対して難溶性の無機塩であることを特徴とする電子写真用トナー。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂および着色剤を有機溶剤に溶解および／または分散した着色樹脂溶液に、分散安定剤を含む水性媒体を添加して転相を生ぜしめ、O/W型エマルジョンを形成させた後、このエマルジョンから有機溶剤を除去することによって得られる電子写真用トナーにおいて、分散安定剤が水に対して難溶性の無機塩であることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項 2】 重量平均粒径が 3～15 μmであることを特徴とする、請求項 1 記載の電子写真用トナー。

【請求項 3】 重量平均粒径を Dw50 としたとき、90 重量%以上のトナー粒子の粒径が 0.5 Dw50～2 Dw50 の範囲内であることを特徴とする、請求項 1 記載の電子写真用トナー。

【請求項 4】 以下の式 (I) :

【数 1】

$$S = \frac{(\text{外周})^2}{\text{投影面積}} \times \frac{1}{4\pi} \times 100 \quad (I)$$

で表される形状係数 (S) が 10.5～130 の範囲内であることを特徴とする、請求項 1 記載の電子写真用トナー。

【請求項 5】 少なくとも結着樹脂および着色剤を有機溶剤に溶解および／または分散して着色樹脂溶液を得る工程、この着色樹脂溶液に分散安定剤として水に対して難溶性の無機塩を含む水性媒体を添加して転相を生ぜしめ、O/W型エマルジョンを形成する工程、このエマルジョンから有機溶剤を除去する工程、得られた水系中のトナー粒子を洗浄して乾燥する工程を含むことを特徴とする電子写真用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真に用いられるトナーは、昨今の高精細画像の要求を満たすべく小粒径化方向にあり、一般に平均粒径が 3～15 μm 程度の微粒子として得られる。

【0003】 このような微粒子の製造方法としては、樹脂や顔料等を機械的に混練した後、粉碎するいわゆる粉碎法が一般的である。しかし、粉碎型トナーは、小粒径になる程所望のトナーを得るまでの設備工程が複雑で、コスト面で割高になるばかりでなく、粉体特性の面でも流動性が劣るなどの欠点を有していた。

【0004】 これに対し、近年重合法と呼ばれるトナーの製造方法が提案されている。重合型トナーは、流動性や転写性に優れ、粒径分布がシャープである等の利点を有し、粉碎型トナーの難点が改良されているところもあるが、帯電特性が不安定であること、製法上利用できる

2

樹脂の種類が制限されカラー化対応が難しい、ブレードクリーニングができない等の問題がある。

【0005】 一方、粒径の揃った小径トナーを製造する方法として転相現象を利用した製造方法が、特開平 4-303849 号公報で提案されている。この方法はポリマーを非水溶性有機溶剤に溶解させてなるポリマー溶液に、水性分散液を添加して転相を生じさせて乳化分散させ、O/W型エマルジョンを形成し、攪拌しながら O/W型エマルジョンに熱を加えて有機溶剤を蒸発させ、ポリマー粒子を析出させることにより行われるものである。

【0006】 この転相乳化法によれば工程が単純化され、比較的簡単な操作で粒径の揃ったポリマー微粒子を得ることができ、生産効率が向上すると同時にコストダウンも図れる。また粉碎法や懸濁重合法などに比べて、使用可能な樹脂の種類も多く、得られるポリマー粒子の用途が拡大される。

【0007】 しかしながら、この転相乳化法によって得られるポリマー微粒子の形状は球形であり、しかもその表面は平滑であるため、このようなポリマー微粒子を電子写真用トナーとして用いる場合、クリーニング性、帯電性および転写性が悪い等の問題が生じている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、転相乳化法により製造され、高精細画像を達成するに十分な小粒径で、かつ粒径の揃ったトナーでありながら、クリーニング性および帯電性に優れたトナーを提供することを目的とする。

【0009】 上記目的は転相乳化法で製造する場合における分散安定剤の選択によってトナー粒子の形状を制御することにより達成される。

【0010】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、少なくとも結着樹脂および着色剤を有機溶剤に溶解および／または分散した着色樹脂溶液に、分散安定剤を含む水性媒体を添加して転相を生ぜしめ、O/W型エマルジョンを形成させた後、このエマルジョンから有機溶剤を除去することによって得られる電子写真用トナーにおいて、分散安定剤が水に対して難溶性の無機塩であることを特徴とする電子写真用トナーに関する。

【0011】 本発明は、転相乳化法において、上記着色樹脂溶液に転相を起こすべく添加される水性媒体に、分散安定剤として水に対して難溶性の無機塩を含ませることを特徴とし、これにより転相乳化法で得られる樹脂微粒子の形状を不定形にできることを見いだした。それに伴いクリーニング性や帯電性に優れた電子写真用トナーを容易に提供することが可能となる。

【0012】 水に対して難溶性の無機塩を分散安定剤として用いることにより、樹脂微粒子の形状が不定形となる理由は明らかではないが、かかる無機塩は水に対して

3

難溶性であるため粒子の状態で樹脂液滴の界面に存在しており、溶剤が除去されて樹脂液滴が収縮する際に樹脂微粒子の球形化を阻害し、樹脂微粒子表面に分散安定剤の存在に基づく凹部が形成されるものと考えられる。

【0013】すなわち、本発明の電子写真用トナーの粒子形状については、以下の式(1)：

【数2】

$$S = \frac{(\text{外周})^2}{\text{投影面積}} \times \frac{1}{4\pi} \times 100 \quad (1)$$

で表される形状係数(S)が105~130、好ましくは110~130の範囲内である。形状係数が105より小さいとクリーニング不良が発生し、一方で130を越えると流動性が低下し画質低下の原因となる。

【0014】また、本発明の電子写真用トナーは重量平均粒径が3~15 $\mu\text{m}$ 、好ましくは4~10 $\mu\text{m}$ であり、この重量平均粒径をDw50としたとき、90重量%以上のトナー粒子の粒径は0.5Dw50~2Dw50の範囲内にある。この範囲にあるトナー粒子が90重量%未満であると耐刷性能が低下する。

【0015】このような本発明の電子写真用トナーの製造方法としては、少なくとも結着樹脂および着色剤を有機溶剤に溶解および/または分散して着色樹脂溶液を得る工程、この着色樹脂溶液に分散安定剤として水に対して難溶性の無機塩を含む水性媒体を添加して転相を生ぜしめ、O/W型エマルジョンを形成する工程、このエマルジョンから有機溶剤を除去する工程、得られた水系中のトナー粒子を洗浄して乾燥する工程を含むことを特徴とする。

【0016】本発明に用いる分散安定剤としては水に対して難溶性の無機塩であれば特に制限されず、磷酸三カルシウム、第二磷酸カルシウム、水酸化磷酸カルシウム等が挙げられる。これらの無機塩はフッ化カルシウムや塩化カルシウムとの複塩の形であってよい。これらの無機塩には市販のものを用いてもよいし、可溶性のカルシウム塩にアンモニアの存在下、磷酸ナトリウムまたは磷酸アンモニウムを加える等の反応により得た結晶を用いてもよい。

【0017】特に、これら無機塩は粒径分布が0.1~20 $\mu\text{m}$ の範囲のものを用いることが好ましい。粒径が20 $\mu\text{m}$ を越えると小粒径の液滴が得られにくくなり、0.1 $\mu\text{m}$ より小さいと無機塩の凝集が発生し、無機塩が樹脂微粒子の内部に取り込まれる虞れがある。このような粒径分布の無機塩を得るためには、例えば、市販のものを湿式あるいは乾式で粉碎したり、無機塩を合成する際に原料濃度を調整したり、pHを制御するなどの方法を採用すればよい。

【0018】これら無機塩は水性媒体中、0.5~10重量%、好ましくは1.5~5重量%となるように添加されることが望ましい。0.5重量%より少ないと本発

4

明の効果が得られにくくなり、また液滴を十分に安定な状態で分散させることができない。一方、10重量%を越えると無機塩どうしの凝集を招く虞れがある。

【0019】上記無機塩を含み、O/W型エマルジョンを形成するために用いられる水性媒体としては、基本的には水が用いられ得るが、エマルジョンを破壊しない程度の水溶性有機溶媒を含んでいても構わない。例えば、水、水/メタノール混液(重量比50/50~100/0)、水/エタノール混液(重量比50/50~100/0)、水/アセトン混液(50/50~100/0)、水/メチルエチルケトン混液(重量比70/30~100/0)などが使用可能である。

【0020】本発明においてかかる水性媒体中には、上記無機塩の他に分散安定補助剤を添加することも可能である。分散補助剤としては通常、界面活性剤が用いられ、サポニンなどの天然界面活性剤、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系などのノニオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、磷酸、硫酸エステル基、磷酸エステル基等の酸性基を含むアニオン系界面活性剤などが挙げられる。とくに分散剤と分散補助剤との組合せで好ましいのは、磷酸カルシウム塩とアニオン系界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)である。添加量としては水性媒体に対して0.001~1重量%が好ましい。

【0021】ここで用いられる上記無機塩を含む水性媒体のpHは、好ましくは5~14、より好ましくは6~12である。この範囲でエマルジョンの分散安定性が良好で、粒径分布がシャープになる。好適なpHに調整するには、例えば、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム等のアルカリを用いたり、塩酸、磷酸等の酸を用いて調整すればよい。

【0022】本発明の電子写真用トナーに含有される結着樹脂としては、後述する有機溶媒に溶解可能で、かつ水に不溶か、または水にほとんど溶解しないものであれば特に限定されず、従来、トナー用結着樹脂として用いられるスチレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、スチレンー(メタ)アクリル系共重合体樹脂、オレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリスルホン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂などのような公知の各種の樹脂を1種または2種以上用いることが可能である。

【0023】さらにこのような結着樹脂は、ガラス転移点(Tg)が50~75℃、その分子量として数平均分子量(Mn)が1000~20000、好ましくは3000~15000、Mnと重量平均分子量(Mw)との比で表わされる分子量分布(Mw/Mn)が2~60であることが望ましい。Tgが50℃未満では得られるトナーの耐熱性が低下し、一方75℃を越えると得られるトナーの定着性が低下する。またMnが1000未満で

5

は得られるトナーにおいて高温オフセットが発生しやすくなり、一方20000を越えるものであると逆に低温オフセットが発生しやすくなる。さらに $M_w/M_n$ が2未満であると得られるトナーにおいて非オフセット領域が狭いものとなる虞れがあり、一方60を越えるものであると低温オフセットが発生しやすくなる。なお、オイル塗布定着用トナーとする場合には、 $M_w/M_n$ は2~5とすることがさらに望ましく、またオイルレス定着用トナーとする場合には、 $M_w/M_n$ は20~50とすることがさらに望ましい。

【0024】本発明の電子写真用トナーに含まれる着色剤としては、以下に示されるような有機ないしは無機の各種、各色の顔料が使用可能である。すなわち、黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガ、アニリン・ブラック、活性炭、非磁性フェライト、磁性フェライト、マグネタイトなどがある。

【0025】黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキなどがある。

【0026】橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGKなどがある。

【0027】赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラズロンレッド、ウオッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3Bなどがある。

【0028】紫色顔料としては、マンガ紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキなどがある。青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBCなどがある。

【0029】緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マイカライトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGなどがある。白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛などがある。体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレイ、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイトなどがある。

【0030】これらの着色剤は、単独であるいは複数組

6

合せて用いることができるが、通常上記結着樹脂成分100重量部に対して、1~20重量部、より好ましくは2~15重量部使用することが望ましい。すなわち、20重量部より多いとトナーの定着性が低下し、一方、1重量部より少ないと所望の画像濃度が得られない虞れがあるためである。

【0031】本発明の電子写真用トナー中には、上記したような結着樹脂および着色剤以外にも、例えば、荷電制御剤、磁性粉、オフセット防止剤などの成分を必要に応じて配合することができる。これらは結着樹脂および着色剤を有機溶剤に溶解および分散させる段階で配合することができる。

【0032】一般に荷電制御剤(CCA)としては、摩擦帯電により正または負の荷電を与え得る物質として各種のものが有り、正荷電制御剤としては、例えば、ニグロシンベースEX(オリエント化学工業社製)などのニグロシン系染料、第4級アンモニウム塩P-51(オリエント化学工業社製)、コピーチャージPX VP 435(ヘキスト社製)などの第4級アンモニウム塩、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料およびPLZ1001(四国化成工業社製)などのイミダゾール化合物等が挙げられ、また、負荷電制御剤としては、例えば、ボントロンS-22(オリエント化学工業社製)、ボントロンS-34(オリエント化学工業社製)、ボントロンE-81(オリエント化学工業社製)、ボントロンE-84(オリエント化学工業社製)、スピロンブラックTRH(保土ケ谷化学工業社製)などの金属錯体、チオインジゴ系顔料、コピーチャージNX VP 434(ヘキスト社製)などの第4級アンモニウム塩、ボントロンE-89(オリエント化学工業社製)などのカリックスアレーン化合物、フッ化マグネシウム、フッ化カーボンなどのフッ素化合物などが挙げられるが、もちろんこれらに何ら限定されるものではない。なお、負荷電制御剤となる金属錯体としては、上記に示したものの以外にもオキシカルボン酸金属錯体、ジカルボン酸金属錯体、アミノ酸金属錯体、ジケトン金属錯体、ジアミン金属錯体、アゾ基含有ベンゼン-ベンゼン誘導体骨格金属錯体、アゾ基含有ベンゼン-ナフタレン誘導体骨格金属錯体などの各種の構造を有したものが含まれる。

【0033】これら荷電制御剤はトナー中に含有される結着樹脂100重量部に対し、それぞれ0.1~5重量部使用することが好ましい。荷電制御剤の含有量が0.1重量部未満であると充分な帯電性能が得られない虞れがあり、5重量部を越えると耐刷時にスペントが発生し帯電量の低下を招く虞れがある。また、荷電制御剤としては、使用する有機溶剤に対して溶解性のものを用いることが好ましい。有機溶剤に対して溶解性の荷電制御剤を用いると、O/W型エマルジョンから有機溶剤を除去した際に、それに溶解していた荷電制御剤がトナー粒子

表面に均一かつ微小に析出し、荷電の安定性や耐久性が向上するためである。

【0034】磁性粉としては、マグネタイト、 $\gamma$ -ヘマタイト、あるいは各種フェライト等がある。

【0035】トナーの定着性向上のために用いられるオフセット防止剤としては、各種ワックス、特に低分子量ポリプロピレン、ポリエチレン、あるいは、酸化型のポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系ワックスなどがある。

【0036】本発明において使用する有機溶剤は、水に不溶かあるいは難溶で、使用される上記結着樹脂を溶解するものであればいずれでもよく、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの芳香族系溶剤、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独であるいは2種以上組合せて用いてもよいが、これらのうちトルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が特に好ましく用いられる。

【0037】以下、本発明の電子写真用トナーの製造過程を順を追って具体的に説明する。まず、結着樹脂、着色剤ならびに必要に応じて添加される荷電制御剤、磁性粉、オフセット防止剤等の成分を溶解・分散させた着色樹脂溶液を調製する。その際、ボールミル、サンドグライNDER、超音波ホモナイザーなどの一般的な装置を用いることができる。荷電制御剤は有機溶剤に溶解させることが好ましいため、着色樹脂溶液とは別に、荷電制御剤が可溶化する溶剤に荷電制御剤を溶解して、これを着色樹脂溶液に混合してもよい。その溶剤としては荷電制御剤が可溶化する溶剤であれば特に限定されないが、水に対する親和性が着色樹脂溶液における有機溶剤より高いことが好ましく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が特に好ましく用いられる。

【0038】着色樹脂溶液における固形分濃度は、この着色樹脂溶液に水性媒体を添加して転相、乳化分散させてなるO/W型エマルジョンを加熱して液滴中より有機溶媒を除去する際に、液滴が容易に微粒子へと凝固できるように設定する必要がある、特にこの着色樹脂溶液中の固形分濃度は、5～50重量%、より好ましくは10～40重量%程度とされる。

【0039】このように調製された着色樹脂溶液に、次いで分散安定剤を含む水性媒体を添加して、転相、乳化分散させてO/W型エマルジョンを形成する。具体的には、着色樹脂溶液をホモミキサー等の攪拌装置により攪

拌しながら、これに水性媒体を添加する。攪拌速度としては3000～12000rpm、より好ましくは5000～10000rpmであり、攪拌時間としては、2分以上、好ましくは10分以上が望ましい。攪拌速度が遅すぎると乳化分散不良が生じる。温度は好ましくは0～30℃、より好ましくは15～25℃である。また攪拌時間が短すぎるとシャープな粒径分布が得られ難い。エマルジョンにおける着色樹脂溶液の液滴の粒径は、最終的に得られるトナー微粒子の大きさを直接左右するものとなるので、得ようとするトナー微粒子の大きさに応じた液滴を形成し、かつその粒径分布を十分制御する必要がある。

【0040】O/W型エマルジョンを調製するに際しての着色樹脂溶液の体積( $V_p$ )と水性媒体の体積( $V_w$ )との比は、 $V_p/V_w \leq 1$ で、より好ましくは $0.3 \leq V_p/V_w \leq 0.7$ の範囲にあることが望ましい。すなわち、 $V_p/V_w > 1$ であると、途中で相転移が起こらず安定なO/W型エマルジョンが形成できず、W/O型エマルジョンが形成されてしまう虞れが大きいためである。

【0041】このようにしてO/W型エマルジョンを形成した後、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に除去し、トナー粒子を形成する。あるいはまた、O/W型エマルジョンを乾燥雰囲気中に噴霧し、液滴中の有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し合せて水性媒体を蒸発除去することも可能である。O/W型エマルジョンが噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を20℃から250℃に加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。

【0042】本発明においては、このようにして得られたトナー粒子表面に上記無機塩が付着しているため、これを除去する必要がある。このためには、塩酸、硫酸、硝酸等の酸を加えて、かかる無機塩を溶解した後、洗浄を行う等の方法を採用することができる。

【0043】水に対して難溶性の無機塩を除去した後、さらに洗浄、乾燥、さらに必要に応じて分級等の工程を経ることにより、本発明に係る上記電子写真用トナーを得ることができる。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

#### 実施例1

ポリエステル樹脂 ( $M_n$ : 3,600、 $T_g$ : 55℃)  
100gをトルエン400gに溶解し、フタロシアニン顔料6gおよび亜鉛金属錯体(E-84; オリエン特化学工業社製) 2gをボールミルに入れ3時間混合し分散させ、均一着色樹脂溶液を得た。得られた着色樹脂溶液100重量部をTKオートホモミキサー(特殊機化学工業社製)を用いて、20℃、4,000rpmにて攪拌し、こ

9

れに、水酸化磷酸カルシウム3.5重量%水懸濁液にラウリル硫酸ナトリウム(和光純薬社製)0.1重量%を溶解させたpH10の水性媒体を徐々に添加した。水性媒体を150重量部添加したところで転相が生じた。この時点で水性媒体の添加を止め、さらに10分間、TKオートホモミキサー(特殊機化工業社製)で撹拌した。撹拌終了後、65℃、140mmHg~70mmHgの条件下でトルエンを除去し、濃塩酸により水酸化磷酸カルシウムを溶解した後、ろ過/水洗を繰り返し行った後、スラリー乾燥装置(ディスパーコート;日清エンジニアリング社製)により粒子の乾燥を行い、平均粒径6 $\mu$ mの着色粒子を得た。さらに、ここで得られた着色粒子100重量部に対し、疎水性シリカ(H-2000;ワッカー社製)0.3重量部ならびに疎水性酸化チタン(T-805;日本アエロジル社製)0.5重量部を添加し、ヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することによりトナー1を得た。

#### 【0045】実施例2

結着樹脂としてポリエステル樹脂(Mn:4,800、Tg:70℃)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、トナー2を得た。

#### 【0046】比較例1

pH5のポリビニルアルコールPA-24(信越化学社製)1.0重量%水溶液にラウリル硫酸ナトリウム(和光純薬社製)0.1重量%を溶解させた水性媒体を用いたこと、これに伴い分散安定剤を濃塩酸に溶解させて除去する処理を行わなかったこと、水性媒体を100重量部添加したところで転相が生じたこと以外は実施例1と同様にして、トナー3を得た。

#### 【0047】比較例2

ポリエステル樹脂(Mn:3,600、Tg:55℃)100gをトルエン400gに溶解し、フタロシアニン顔料6gおよび亜鉛金属錯体(E-84;オリエン特化学工業社製)2gをボールミルに入れ3時間混合し分散させ、均一着色樹脂溶液を得た。次に、pH10の水酸化磷酸カルシウム4重量%水溶液100gにラウリル硫酸ナトリウム(和光純薬社製)0.1gを溶解させた水性媒体中に、上記着色樹脂溶液を添加し、TKオートホモミキサー(特殊機化工業社製)を用いて、着色樹脂溶液の液滴が平均3~12 $\mu$ mとなるように回転数を調整して撹拌し、懸濁せしめた。その後、60~65℃、140mmHg~70mmHgの条件下でトルエンを除去し、濃塩酸により水酸化磷酸カルシウムを溶解した後、ろ過/水洗を繰り返し行った後、スラリー乾燥装置(ディスパーコート;日清エンジニアリング社製)により粒子の乾燥

10

を行い、平均粒径6 $\mu$ mの着色粒子を得た。さらに、ここで得られた着色粒子100重量部に対し、疎水性シリカ(H-2000;ワッカー社製)0.3重量部ならびに疎水性酸化チタン(T-805;日本アエロジル社製)0.5重量部を添加し、ヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することによりトナー4を得た。

#### 【0048】比較例3

結着樹脂としてポリエステル樹脂(Mn:4,800、Tg:70℃)を用いたこと以外は比較例2と同様にして、トナー5を得た。

【0049】<現像剤の製造>以上のようにして得られたトナー1~5および粒径60 $\mu$ mのフェライト粒子にシリコン樹脂を約1 $\mu$ mの厚さでコートしたキャリアを、トナー混合比5.0重量%となるように混合し現像剤を得た。

【0050】得られた各トナーの重量平均粒径(Dw50)、粒径分布、形状係数(S)を測定し、帯電量、帯電環境変動幅、ブレードクリーニング性については得られた現像剤について評価を行った。それらの方法を以下に示す。なお、結果についてはまとめて表1に示した。

【0051】重量平均粒径および粒径分布;コールターマルチサイザー(コールター社製)を用いて測定した。

【0052】形状係数;イメージアナライザー(ルーゼックス5000;日本レギュレータ社製)により測定した値で、上述の式(I)中の「外周」はトナー粒子の投影像の外周の平均値を、「投影面積」はトナー粒子の投影面積の平均値である。

【0053】帯電量;現像剤30gを50mlのポリエチレン瓶に入れ、1200rpmで10分間回転させた後の帯電量を測定した。

帯電環境変動幅;高温高湿(30℃、85%Rh)、低温低湿(10℃、15%Rh)での帯電量を測定し、その幅を求めた。

【0054】ブレードクリーニング性;市販の複写機(ミノルタ社製;EP570Z)を用いて、現像剤を現像機にセットし、500枚画出ししたときのクリーニング性を以下の基準で評価した。

○;拭き残しが全くない。

△;拭き残しが一部発生しているが、画像上それ程目立たないレベルである。

×;拭き残しが発生し、画像上目立って使用できない。

#### 【0055】

【表1】

11

12

| サンプル No. | Dw50<br>( $\mu\text{m}$ ) | 0.5Dw50<br>~2.0Dw50<br>(wt%) | S   | 帯電量<br>( $\mu\text{C/g}$ ) | 帯電量<br>環境変動幅<br>( $\mu\text{C/g}$ ) | ブレード<br>クリー<br>ニング性 |
|----------|---------------------------|------------------------------|-----|----------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| トナー 1    | 6.23                      | 98.0                         | 126 | -32.0                      | 5.8                                 | ○                   |
| トナー 2    | 6.14                      | 92.3                         | 110 | -32.3                      | 6.2                                 | ○                   |
| トナー 3    | 6.45                      | 94.5                         | 103 | -25.6                      | 9.4                                 | ×                   |
| トナー 4    | 7.18                      | 78.2                         | 124 | -29.7                      | 10.9                                | ○                   |
| トナー 5    | 7.26                      | 61.0                         | 118 | -30.5                      | 10.2                                | ○                   |

【0056】表1に示す結果から明らかなように、本発明に係る実施例1および2のトナー（トナー1および2）は充分なる帯電量を有し、環境性およびブレードクリーニング性も良好であった。また、粒径分布もシャープであり、微粉も非常に少なかった。一方、比較例1のトナー（トナー3）は、分散安定剤として水溶性のものをを用いたため形状係数は低く、本発明の効果が得られず、ブレードクリーニング性および帯電性に問題があった。比較例2および3のトナー（トナー4および5）は

転相処理を行わなかったため、重量平均分子量および粒径分布に問題が生じたと考えられる。また、トナー3～5は環境性についても問題があった。

#### 【0057】

【発明の効果】本発明により、小粒径で、かつ粒径の揃ったトナーであって、充分なる帯電量が確保でき、ブレードクリーニング性に優れたトナーを容易に提供することが可能となる。また、本発明の電子写真用トナーは、環境性および流動性にも優れている。